



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-052465

出 願 人

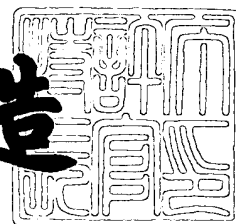
Applicant(s):

チッソ株式会社

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3107486

【書類名】 特許願

【整理番号】 750155

【提出日】 平成13年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C05G 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 熊本県水俣市古賀町二丁目 8 番 1 号

 【氏名】 坂本 淳

【特許出願人】

 【識別番号】 000002071

 【氏名又は名称】 チッソ株式会社

 【代表者】 後藤 舜吉

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 肥料、および尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料と、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物とを含有する肥料。

【請求項 2】 30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸せき後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が1～2000分の範囲であるリン酸質肥料の、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に対する割合が、 P_2O_5 換算で0.01～5重量%の範囲である請求項 1 記載の肥料。

【請求項 3】 尿素－脂肪族アルデヒド縮合物とリン酸質肥料とを含有する肥料の形状が粒子状である請求項 1 または 2 記載の肥料。

【請求項 4】 肥料の粒子径が1～50mmの範囲である請求項 1～3 の何れか 1 項記載の肥料。

【請求項 5】 尿素－脂肪族アルデヒド縮合物が2－オキソ－4－メチル－6－ウレイドヘキサヒドロピリミジンである請求項 1～4 の何れか 1 項記載の肥料。

【請求項 6】 尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に、30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料を添加することを特徴とする尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法。

【請求項 7】 30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸せき後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が1～2000分の範囲であるリン酸質肥料の、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に対する割合が、 P_2O_5 換算で0.01～5重量%の範囲である請求項 6 記載の尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法。

【請求項 8】 尿素－脂肪族アルデヒド縮合物が2－オキソ－4－メチル－6－ウレイドヘキサヒドロピリミジンである請求項 6 または 7 記載の尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は尿素－脂肪族アルデヒド縮合物とリン酸質肥料とを含有する肥料、および尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

緩効性肥料である尿素－脂肪族アルデヒド縮合物およびそれを含有する肥料において、肥効の調節は尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度を調節することによって行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

該無機化速度の調節は、これまでは尿素－脂肪族アルデヒド縮合物およびそれを含有する肥料を造粒し、その粒子の形状や径を変えることによって制御されており、同一の粒子径、粒子形状で該無機化速度の調節を行うことは行われていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前述の従来技術の問題点に鑑み、鋭意研究を重ねた。その結果、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に、30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料リン酸質肥料粒子を添加することにより、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度を制御することが可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させた。

【0005】

本発明は下記の(1)～(8)の構成を有する。

(1) 30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料と、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物とを含有する肥料。

【 0 0 0 6 】

(2) 30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸せき後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が1～2000分の範囲であるリン酸質肥料の、尿素-脂肪族アルデヒド縮合物に対する割合が、 P_2O_5 換算で0.01～5重量%の範囲である前記第1項記載の肥料。

【 0 0 0 7 】

(3) 尿素-脂肪族アルデヒド縮合物とリン酸質肥料とを含有する肥料の形状が粒子状である前記第1項または第2項記載の肥料。

【 0 0 0 8 】

(4) 肥料の粒子径が1～50mmの範囲である前記第1項～第3項の何れか1項記載の肥料。

【 0 0 0 9 】

(5) 尿素-脂肪族アルデヒド縮合物が2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロピリミジンである前記第1項～第4項の何れか1項記載の肥料。

【 0 0 1 0 】

(6) 尿素-脂肪族アルデヒド縮合物に、30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料を添加することを特徴とする尿素-脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法。

【 0 0 1 1 】

(7) 30℃、2重量%クエン酸水溶液に浸せき後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が1～2000分の範囲であるリン酸質肥料の、尿素-脂肪族アルデヒド縮合物に対する割合が、 P_2O_5 換算で0.01～5重量%の範囲である前記第6項記載の尿素-脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法。

【 0 0 1 2 】

(8) 尿素-脂肪族アルデヒド縮合物が2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロピリミジンである前記第6項または第7項記載の尿素-脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明に必須の尿素－脂肪族アルデヒド縮合物は特に限定されるものではなく、直鎖状、分岐のある鎖状、環状などの何れの分子構造を持つ尿素－脂肪族アルデヒド縮合物であっても良い。具体的には、尿素－ホルムアルデヒド縮合物、尿素－アセトアルデヒド縮合物、尿素－イソブチルアルデヒド縮合物などを挙げることができる。本発明においてはそれらのうち1種以上を任意に選択し使用すればよい。

【 0 0 1 4 】

前述の尿素－脂肪族アルデヒド縮合物のうち、尿素－アセトアルデヒド縮合物である2－オキソ－4－メチル－6－ウレイドヘキサヒドロピリミジン（以下「CDU」と記述する。）は、土壌中での無機化速度の制御が特に難しかったことから、CDUを本発明の無機化速度制御方法または肥料に使用した場合には本発明の効果がより顕著である。

【 0 0 1 5 】

尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の形状は特に限定されるものではなく、スラリ－状、粒子状、塊状の何れかの状態であっても良いが、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物と、30℃の2重量%クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料とを添加混合した際の均一性の面から、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の形状は粒子状であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

尿素－脂肪族アルデヒド縮合物が粒子状である場合の粒子径は、製造時の取り扱い面、他原料との混合性、および造粒性の面から1～200 μ mの範囲であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明に使用可能なリン酸質肥料は、植物に対してその正常な発育のために必要なリン酸成分を供給することが可能なものであれば特に限定されない。具体的には、リン酸1アンモニウム、リン酸2アンモニウム、リン酸3アンモニウム、

ポリリン酸アンモニウム、リン酸 1 カルシウム、リン酸 2 カルシウム、

【 0 0 1 8 】

リン酸 3 カルシウム、リン酸 4 カルシウム、アパタイト、レナニット、4 リン酸 5 カルシウムナトリウム、ケイリン酸カルシウム類、リン酸マグネシウム、リン酸アンモニウムマグネシウム、リン酸 3 カルシウム 3 マグネシウム、銀青石、ラン鉄鉱、リン酸アルミニウム、リン酸鉄、リン酸 2 水素カリウム、

【 0 0 1 9 】

リン酸水素 2 カリウム、リン酸 2 水素ナトリウム、リン酸水素 2 ナトリウム、有機質肥料、リン鉱石、熔成リン肥、トーマスリン肥、焼成リン肥、メタリン酸カルシウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸カルシウムカリウム、メタリン酸アンモニウム、腐植酸リン肥、加工リン酸肥料、および副産リン酸肥料などを挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明に必須のリン酸質肥料はリン酸質肥料のうち、30℃の2重量%クエン酸 ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) 水溶液 (pH 2.1) に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量%が溶出するまでに要する時間 (以下「リン酸溶出時間」と記述する。) が0.1~2000分の範囲のものである。

【 0 0 2 1 】

該リン酸溶出時間は具体的には次のような方法で測定することが出来る。300ml容のポリ瓶に2gのリン酸質肥料と30℃に加熱した150mlの2重量%クエン酸水溶液を入れ、30℃の振とう恒温槽で振とうする。経時的に該クエン酸水溶液の上澄みを少量ずつ取り、水で希釈後、希釈液中のリン酸成分をイオンクロマトグラフィーによって定量後、溶出曲線を作成することにより、作成した溶出曲線から80重量%溶出するまでに要する時間を求めることが出来る。

【 0 0 2 2 】

リン酸溶出時間が0.1~2000分の範囲であれば、尿素-脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度を容易に制御することが可能である。0.1分を下回る場合、および2000分を上回る場合には、該無機化速度の制御が困難になる場合がある。

【 0 0 2 3 】

本発明に必須のリン酸質肥料は、リン酸溶出時間が0.1～2000分の範囲のものであることから、該リン酸質肥料は水に対する溶解度が低く、単一の結晶で構成され、形状が粒子状である場合には粒子内に空隙が少ないものであることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

特に、該リン酸質肥料の水に対する溶解度は重要であり、本発明に使用するリン酸質肥料は、該リン酸質肥料の水に対する溶解度が5 g / 100 ml 以下、好ましくは1 g / 100 ml 以下のものであることが好ましい。そのようなリン酸質肥料として、具体的には、リン鉱石、熔成リン肥、および焼成リン肥などを挙げるができる。

【 0 0 2 5 】

本発明に使用するリン酸質肥料のリン酸溶出時間を0.1～2000分の範囲で調節する方法は特に限定されるものではないが、例えば、リン酸質肥料を粒子状としその粒子径を調節する方法、粒子状のリン酸質肥料の表面を水不溶性あるいは疎水性の物質で被覆する方法、および、リン酸質肥料の微粉末とリン酸質以外の物質であって、水不溶性あるいは疎水性の微粉末とを混合・造粒する方法などを挙げるができる。

【 0 0 2 6 】

そのうち、リン酸質肥料を粒子状としその粒子径を調節する方法は、比較的簡便に実施可能であり好ましい。その際の粒子径は使用するリン酸質肥料の種類や、要求されるリン酸溶出時間によって異なるが、製造面、無機化速度調節の面から0.1～2 mmの範囲であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に本発明に使用するリン酸質肥料を添加混合した際の均一性の面から、該リン酸質肥料の粒子径は、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に近い粒径であることが好ましく、0.1～1 mmの範囲であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明において、リン酸溶出時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料の添加割合は、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に対して P_2O_5 換算で0.01～5重量%の範囲であることが好ましい。該リン酸質肥料の添加割合がこの範囲内であれば、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度の制御が効果的である。

【0029】

本発明の尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御方法であれば、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化率が60%に達するまでの期間における尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の平均無機化速度を調節することが可能である。リン酸溶出時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料と、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物とを含有する粒子径が2.36～3.35mmの肥料では、該平均無機化速度を1～6重量%/日の範囲で調節することが可能である。

【0030】

前述の平均無機化速度とは、1L容の容器に2mmの篩いを通った風乾土壌（黒ボク土、未耕地土壌）を1kg入れ、そこに尿素－脂肪族アルデヒド縮合物を含有する肥料を全窒素で1.0g相当量、水を最大容水量の60%になるように入れ混合し、該容器の上縁をポリエチレンフィルムで覆い30℃の恒温室に静置し、定期的に尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化率を測定することにより得られる値であり、土壌量に対する該肥料投入量、土壌の種類、水添加量、静置環境条件等により異なる場合がある。

【0031】

本発明の肥料は、溶出時間が0.1～2000分の範囲である前述のリン酸質肥料と、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物とを含有する肥料である。また、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物と該リン酸質肥料との割合は、尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に対し、 P_2O_5 換算で0.01～5重量%の範囲であることが好ましい。

【0032】

本発明肥料の形状は特に限定されるものではなく、粒子状、棒状、および板状などの何れの形状であっても良いが、保存性、施肥時の取り扱いの面から粒子状

であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

その場合の本発明肥料の粒径は特に限定されるものではないが、1～50 mmの範囲であることが好ましく、より好ましくは1.5～50 mmの範囲である。この範囲であれば尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度制御、および施肥時の取扱いが容易である。

【 0 0 3 4 】

本発明の肥料を粒子状とする場合の製造方法としては、転動造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押出造粒法、破碎型造粒法、流動層および流動層多機能型造粒法、噴霧乾燥造粒法、真空凍結造粒法、液中造粒法等を挙げることができ、本発明においては、転動造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押出造粒法などによって造粒することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

また本発明の肥料は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、該リン酸質肥料粒子および尿素－脂肪族アルデヒド縮合物以外の成分を含有するものであっても良い。該成分としては肥料成分、各種造粒助剤、結合材などを挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

肥料成分としては、尿素、硫安、塩安、硝安、石灰窒素、腐植酸アンモニア等の窒素質肥料、硫酸グアニル尿素、オキサミド、グリコールウレア等の化学合成系緩効性肥料、硫酸加里、塩化加里、重炭酸加里、腐植酸加里、珪酸加里等の加里肥料、骨粉、油かす、肉かす等の有機質肥料、普通化成肥料、二成分複合化成肥料、高度化成肥料、石灰質肥料、苦土質肥料、ケイ酸質肥料、および微量元素肥料等を挙げることができる。本発明においては必要に応じてそれら肥料成分の中から1種以上を選択して用いればよい。

【 0 0 3 7 】

そのうち普通化成肥料、二成分複合化成肥料、高度化成肥料等のリン酸成分を含有する化成肥料を用いるときは、含有するリン酸成分のリン酸溶出時間と含有量を考慮して使用することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

造粒助剤としては、ベントナイト、クレイ、カオリン、セリサイト、タルク、酸性白土、軽石、珪砂、珪石、ゼオライト、パーライト、バーミキュライト等の鉱物質、モミガラ、オガクズ、木質粉、パルプフロック、大豆粉等の植物質などを挙げるができる。本発明においては必要に応じてそれら肥料成分の中から1種以上を選択して用いればよい。

【 0 0 3 9 】

結合材としては、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、グリセリン、ゼラチン、糖蜜、微結晶セルロース、ピッチ、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、アルミナゾル、セメント、ポリリン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、界面活性剤、デンプン、熱硬化性樹脂原料等を挙げるができる。本発明においては必要に応じてそれら肥料成分の中から1種以上を選択して用いればよい。

【 0 0 4 0 】

本発明肥料に含有される尿素-脂肪族アルデヒド縮合物の割合は、該肥料に対して10～99.99重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは50～99.99重量%の範囲である。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下実施例によって本発明を説明する。なお、以下の実施例における「%」は特に断りがない限り「重量%」である。

【 0 0 4 2 】

1. リン酸質肥料粒子の取得と得られたリン酸質肥料粒子のリン酸溶出時間測定
表1に示したリン酸質肥料粒子を振動篩で分級して所定の粒径のリン酸質肥料粒子を得た。

分級によって得られたリン酸質肥料粒子2gと、30℃に加熱した2重量%クエン酸水溶液150mlとを、300ml容のポリ瓶に入れ、30℃の振とう恒温槽で振とうした。経時的に上澄みを少量取り、水で希釈後、希釈液中のリン酸

成分をイオンクロマトグラフィーによって定量した。測定値から溶出曲線を作成し、グラフからリン酸溶出時間を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

2. 肥料の製造（実施例 1～7 の製造）

表 2 に示した組成の肥料を下記の方法にて製造した。

「1. リン酸質肥料粒子の取得と得られたリン酸質肥料粒子のリン酸溶出時間測定」で得られたリン酸質肥料粒子と、CDU粉粒体（150 μ m の篩を通ったもの）とを、表 2 に示した割合で投入量の合計が 20 kg となるように、容量 50 L の球形混合機に投入し 5 分間混合した。

ついで、該混合物 1 kg を直径 120 cm の回転皿型パン造粒機に入れ、40 rpm の回転速度で該混合物を転動させながら水および混合物を少量ずつ添加し、平均粒径が 2.5 mm 程度になるまで造粒した。造粒後、熱風循環乾燥機を用い 120℃ の条件下で 6 時間乾燥し、更に、振動篩で分級して 0.71～0.85 mm と 2.36～3.35 mm の粒子状肥料を得た。

【 0 0 4 4 】

3. 土壌中における無機化率測定試験

1 L 容の容器に 2 mm の篩を通った風乾土壌（黒ボク土、未耕地土壌）を 1 kg 入れ、そこに実施例 1～7 の肥料を全窒素で 1.0 g 相当量、水を最大容水量の 60% になるように入れ混合し無機化土壌サンプルを作成した。

該無機化土壌サンプルが入った容器の上縁をポリエチレンフィルムで覆い 30℃ の恒温室に静置した。所定の期間（10 日、30 日）経過後に土壌を全て回収し、よく混合した後、そのうち 10 g を採取した。

採取した土壌中の無機態窒素量をアンモニア態、亜硝酸態、硝酸態窒素の同時浸出測定法（養賢堂 土壌養分測定法 p197～p200 に記載の方法）で測定した。試験は全て 3 反復とし、供試土壌に元来含まれていた無機態窒素量を測定するために、肥料を施用していない試験区も設けた。このような操作を反復して無機化した窒素量と日数の関係をグラフ化して無機化率曲線を作成し、無機化率が 60% に達するまでの期間における平均無機化率を求めた。結果を表 3 に示す。この表における平均無機化率とは

平均無機化率（％／日）＝60／施用した肥料のうち無機化した窒素が60％に達するまでの日数×100
で表される。

【0045】

本発明の肥料に関して、実施例1～7の肥料の平均無機化速度から、該肥料に含有するリン酸質肥料粒子のリン酸成分溶出時間を制御すれば、含有する尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度の制御が可能なが示された。また、該肥料の粒径が1mm以上であれば、含有する尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度をより調節しやすいことが示された。

【0046】

【表1】

	粒径（ μm ）	80％溶出するのに要する時間（分）
熔成リン肥	600～710	612
熔成リン肥	150～180	363
熔成リン肥	53～75	42
MAP	150～180	1

熔成リン肥：熔成リン肥：南九州化学工業（株）製 くみあい熔リン20－15－20

MAP：リン酸1アンモニウム 和光純薬工業（株）製

【0047】

【表 2】

	粒状物材料組成 (%)		リン酸質肥料粒子の粒径 (μm)	粒状物の粒径 (m) m)
	CDU	リン酸質肥料		
実施例 1	97	熔成リン肥 : 3	600~710	2.36~3.35
実施例 2	97	熔成リン肥 : 3	600~710	0.71~0.85
実施例 3	97	熔成リン肥 : 3	150~180	2.36~3.35
実施例 4	97	熔成リン肥 : 3	150~180	0.71~0.85
実施例 5	97	熔成リン肥 : 3	53~75	2.36~3.35
実施例 6	97	熔成リン肥 : 3	53~75	0.71~0.85
実施例 7	97	MAP : 3	150~180	2.36~3.35

CDU : チッソ (株) 製 2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロ
ピリミジン紛粒体 (150 μm の篩いを通ったもの)

【0048】

【表 3】

	平均無機化速度 (%/日)
実施例 1	1.57
実施例 2	3.33
実施例 3	2.55
実施例 4	3.75
実施例 5	3.52
実施例 6	4.29
実施例 7	3.00

【0049】

【発明の効果】

本発明であれば、尿素-脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度を制御することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度の制御方法、および尿素－脂肪族アルデヒド縮合物の無機化速度が制御された肥料の提供。

【解決手段】 尿素－脂肪族アルデヒド縮合物に、30℃、2重量％クエン酸水溶液に浸漬後、含有するリン酸成分の80重量％が溶出するまでに要する時間が0.1～2000分の範囲であるリン酸質肥料リン酸質肥料粒子を添加する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日	1990年 8月23日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
氏 名	チッソ株式会社